



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(10) DE 196 09 617 A 1

(51) Int. Cl. 6:

C 07 C 271/06

C 07 C 269/02

C 07 C 275/04

C 07 D 273/00

C 07 D 285/00

C 07 D 291/08

// C08G 18/62,18/42,

18/48,18/50,18/73,

18/75,18/76,18/78,

18/79,18/16,C09D

7/02,7/12,17/00,

C07D 317/18,319/06,

263/06

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

(54) Einkomponenten- und Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen

(57) Zweikomponenten- und Einkomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen, enthaltend mindestens eine mit Polyisocyanaten reaktionsfähige Reaktivkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Reaktivkomponente um eine Verbindung A) mit einer Isocyanatgruppe, einer Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffgruppe und zwei verkappten, mit Isocyanat reaktionsfähigen Gruppen handelt.

DE 196 09 617 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07.97 702 038/182

13/27

DE 196 09 617 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Einkomponenten- und Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen, enthaltend mindestens eine mit Polyisocyanaten reaktionsfähige Reaktivkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Reaktivkomponente um eine Verbindung A) mit einer Isocyanatgruppe, einer Urethan-, Thiourethan oder Harnstoffgruppe und mit zwei verkappten mit Isocyanat reaktionsfähigen Gruppen handelt.

5 Polyurethanbeschichtungsmassen enthalten im allgemeinen ein Polyisocyanat und eine mit Isocyanat reaktionsfähige Komponente, z. B. ein Polyol. Zur Einstellung der notwendigen Verarbeitungsviskosität enthalten die Beschichtungsmassen üblicherweise ein organisches Lösemittel. Gewünscht ist jedoch ein möglichst geringer 10 Bedarf an Lösemittel. Um dies zu erreichen, sollen die Beschichtungsmassen bereits ohne Lösemittel bzw. bei geringen Lösemittelmengen, d. h. hohen Feststoffgehalten, eine möglichst geringe Viskosität aufweisen. Dieser Effekt kann z. B. dadurch erreicht werden, daß man sogenannte Reaktivverdünnern zusetzt, die die Viskosität erniedrigen und anschließend im System abreagieren.

Aus der EP-A-403 921 sind z. B. Polyasparaginsäurederivate als Reaktivverdünnern bekannt. Diese Verbindungen 15 enthalten sekundäre Aminogruppen, welche mit den Isocyanatgruppen der Polyisocyanate zu Harnstoffgruppen reagieren. Nachteilig bei den bisher bekannten Reaktivverdünnern ist insbesondere, daß der Gehalt an Polyisocyanat in der Beschichtungsmasse stark erhöht werden muß, um den notwendigen vollständigen Umsatz mit den Reaktivverdünnern zu erreichen. Die Kosten der Beschichtungsmasse hängen wesentlich vom Polyisocyanat als Wertkomponente ab.

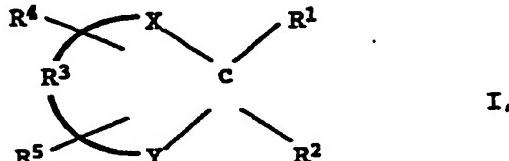
20 Aus der GB 14 63 944 sind Additionsprodukte von Oxazolidinderivaten und Diisocyanaten als solche bekannt. Aufgabe der vorliegenden Erfindungen waren daher Polyurethanbeschichtungsmassen, welche bei hohen Feststoffgehalten eine niedrige Viskosität aufweisen. Aufgabe der Erfindung waren auch Reaktivkomponenten bzw. Reaktivverdünnner für Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Polyurethanbeschichtungsmassen gefunden. Ebenso wurden 25 geeignete Reaktivkomponenten bzw. Reaktivverdünnner für Einkomponenten- und Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen gefunden.

Die weiteren Ausführungen betreffen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung.

Bevorzugt handelt es sich bei der Verbindung A) um eine niedermolekulare Verbindung mit einem Molegewicht unter 2000 g/mol, insbesondere unter 1000 g/mol und besonders bevorzugt unter 500 g/mol.

30 Eine bevorzugte Verbindung A) ist das Additionsprodukt von 1 Mol Diisocyanat und 1 Mol einer Verbindung mit der allgemeinen Strukturformel



40 worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für ein H-Atom oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppe stehen, X und Y unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Gruppe N-R<sup>6</sup> stehen, R<sup>3</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylengruppe steht und der mit X, Y und R<sup>3</sup> gebildete heterocyclische Ring durch weitere Reste, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> substituiert sein kann, wobei zwingend einer der Reste R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> eine mit Isocyanat reaktionsfähige 45 Gruppe ist oder eine mit Isocyanat reaktionsfähige Gruppe, z. B. eine Mercaptogruppe, eine Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe enthält und die anderen Reste R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> keine mit Isocyanat reaktionsfähige Gruppe enthalten.

Bevorzugt stehen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für ein H-Atom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe.

50 R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>, soweit sie keine mit Isocyanat reaktive Gruppe enthalten, stehen bevorzugt für eine aromatische, insbesondere aliphatische Gruppe mit bis zu 20 C-Atomen; besonders bevorzugt stehen sie für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe.

Bei der Gruppe R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, welche die mit Isocyanat reaktive Gruppe, also z. B. eine Hydroxylgruppe, eine Mercaptogruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, enthält, handelt es sich bevorzugt um eine 55 aromatische Gruppe mit 5 bis 10 C-Atomen oder eine, gegebenenfalls durch Ethergruppen unterbrochene, aliphatische Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, welche durch eine Hydroxylgruppe, Mercaptogruppe oder eine primäre Aminogruppe, substituiert ist, oder eine sekundäre Aminogruppe enthält. Geeignet sind Verbindungen I, welche, abgesehen von dem Rest mit der gegenüber Isocyanat reaktionsfähigen Gruppe, keine weiteren Reste R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> oder R<sup>6</sup> enthalten. Wesentlich ist, daß die Verbindung der Formel I nur eine freie, d. h. nicht blockierte und somit gegenüber Isocyanat reaktionsfähige Gruppe enthält.

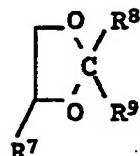
60 Die Verbindung A) als Additionsprodukt eines Diisocyanats mit der Verbindung I enthält dann genau eine Urethangruppe (Umsetzung einer Hydroxylgruppe mit Isocyanat), eine Thiourethangruppe (Umsetzung einer Mercaptogruppe mit einem Isocyanat) oder eine Harnstoffgruppe (Umsetzung einer primären oder sekundären Aminogruppe mit Isocyanat), genau eine Isocyanatgruppe und genau zwei blockierte, mit Isocyanat reaktive Gruppen.

65 Die Diisocyanate bestehen, abgesehen von den Isocyanatgruppen, vorzugsweise ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff.

Genannt seien geradkettige oder verzweigte C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylendiisocyanate, z. B. Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dode-

camethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) oder 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, aromatische Diisocyanate wie 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 1,4-Diisocyanatobenzol, 4,4- und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, p-Xylylenediisocyanat, sowie 5 1,5-Naphthylene-diisocyanat oder die aromatisch substituierten Isocyanate wie Tetramethylxylendiisocyanat und Isopropenyldimethyltoluylendiisocyanat.

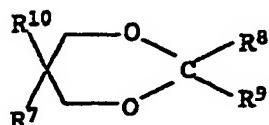
Bevorzugte Verbindungen A) sind z. B. die Additionsprodukte der vorstehenden Diisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, Tetramethylxylendiisocyanat, 2,4-Toluylenediisocyanat, 2,6-Toluylenediisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder Mischungen 10 der genannten Isocyanate, an  
Dioxolane der Formel



II,

15

Dioxane der Formel

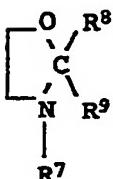


III

25

oder

Oxazolidinderivate der Formel



IV,

35

wobei

R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander für ein H-Atom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> besonders bevorzugt für ein H-Atom oder eine Methylgruppe und R<sup>10</sup> besonders bevorzugt für eine Ethylgruppe stehen und R<sup>7</sup> die Bedeutung eines aliphatischen oder aromatischen Rests mit 1 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise einer aromatischen Gruppe mit 5 bis 10 C-Atomen und einer, gegebenenfalls durch Ethergruppen unterbrochenen aliphatischen Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, welcher zwingend durch eine Hydroxylgruppe, Mercaptogruppe oder eine primäre Aminogruppe substituiert ist oder zwingend eine sekundäre Aminogruppe enthält.

Besonders bevorzugt steht R<sup>7</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-verzweigte oder lineare Kohlenwasserstoffkette, welche durch eine Hydroxylgruppe oder eine primäre Aminogruppe substituiert ist.

Die erfindungsgemäße Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmasse kann Verbindungen A) als einzige gegenüber Isocyanat reaktionsfähigen Reaktivkomponente enthalten, da die Verbindung A) neben einer Isocyanatgruppe zwei blockierte, mit Isocyanat reaktive Gruppen (Gruppen X und Y in Formel I) enthält.

Die Blockierungsmittel werden aus der Verbindung A) bei der späteren Anwendung durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit freigesetzt, so daß die vorher blockierten Gruppen dann in ihrer reaktionsfähigen Form, als Hydroxyl-, Mercapto oder primäre bzw. sekundäre Aminogruppe vorliegen.

Die erfindungsgemäße Polyurethanbeschichtungsmasse kann neben Verbindungen A) weitere mit Isocyanat reaktionsfähige Reaktivkomponenten (im folgenden kurz Reaktivkomponenten genannt) enthalten.

Der Anteil der Verbindungen A) beträgt vorzugsweise 1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Reaktivkomponenten.

Besonders hoch ist die durch Verbindungen A) erreichbare Viskositätserniedrigung der Beschichtungsmasse bei einem Gehalt von 5 bis 100, besonders bevorzugt 20 bis 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 50 bis 100 Gew.-% der Verbindungen A), bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktivkomponenten.

Als weitere Reaktivkomponenten seien z. B. hydroxyfunktionelle Polymere (radikalisch polymerisiert), Polykondensate oder Polyaddukte genannt.

Bei den hydroxyfunktionellen Polymeren handelt es sich z. B. um Polymere mit einem Gehalt an Hydroxyl-

gruppen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Polymeren beträgt vorzugsweise 1000 bis 100 000, besonders bevorzugt 2000 bis 10 000. Bei den Polymeren handelt es sich bevorzugt um solche, welche zu mehr als 50 Gew.-% aus  $C_1-C_{20}$ -Alkyl(meth)acrylat, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigten Nitrilen und deren Mischungen bestehen. Besonders bevorzugt die Polymeren zu mehr als 60 Gew.-% aus  $C_1-C_{10}$ -Alkyl(meth)acrylaten, Styrol oder deren Mischungen.

5 Darüber hinaus enthalten die Polymeren hydroxyfunktionelle Monomere entsprechend dem obigen Hydroxygruppengehalt und gegebenenfalls weitere Monomere, z. B. ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere 10 Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide.

Weitere Reaktivkomponenten sind z. B. Polyesterole, wie sie durch Kondensation von Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren mit Polyolen, insbesondere Diolen erhältlich sind.

Weiterhin sind als Reaktivkomponente auch Polyetherole geeignet, die durch Addition von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid aus H-aktive Komponenten hergestellt werden. Ebenso sind Polykondensate aus 15 Butandiol geeignet.

Bei den Reaktivkomponenten kann es sich natürlich auch um Verbindungen mit primären oder sekundären Aminogruppen handeln.

Genannt seien z. B. sogenannte Jeffamine, d. h. mit Aminogruppen terminierte Polyetherole, oder Oxazolidine.

Bei Einkomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen liegt einer der Reaktionspartner (Isocyanat oder mit 20 Isocyanat reaktive Verbindung) vollständig in blockierter, d. h. nicht reaktiver Form, vor.

Die erfindungsgemäßen Einkomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen enthalten daher lediglich Reaktivkomponenten mit blockierten, gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen. Neben den Verbindungen A können auch andere Reaktivkomponenten mit blockierten, gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen Verwendung finden, z. B. Aldimine, Ketimine, Oxazolidine.

25 Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Einkomponenten Polyurethanbeschichtungsmassen 50 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 100 Gew.-% und besonders bevorzugt ausschließlich Verbindungen A) als Reaktivkomponente mit blockierten, gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen.

Ein Mischen der Polyisocyanate mit den Reaktivkomponenten kurz vor der Verarbeitung, entfällt.

Die Einkomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen enthalten Polyisocyanate und die Reaktivkomponente mit blockierten, gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen und sind lagerstabil.

30 Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen enthalten zumindest noch eine der oben stehenden Reaktivkomponenten mit freien, gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen. Diese Reaktivkomponente wird im allgemeinen kurz vor der Verarbeitung mit den anderen Polyisocyanaten und Verbindungen A) gemischt (daher 2-Komponenten).

35 Die erfindungsgemäßen Polyurethanbeschichtungsmassen enthalten neben den Reaktivkomponenten, wie bereits dem voranstehenden zu entnehmen, mindestens eine mit diesen Reaktivkomponenten reaktionsfähige Komponente, insbesondere Polyisocyanate.

Als Polyisocyanat genannt seien z. B. übliche Diisocyanate und/oder übliche höher funktionelle Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,5. Diese Komponenten können allein oder im Gemisch 40 vorliegen.

Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylene-diisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylene-diisocyanat, Decamethylene-diisocyanat, Dodecamethylene-diisocyanat, Tetradecamethylene-diisocyanat, Tetramethylxylylene-diisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder 4,4'-Di(isocyanato)cyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 45 2,6-Toluylendiisocyanat, p-Xylylene-diisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylene-diisocyanat, 1,5-Naphthylene-diisocyanat, Tetramethylxylylene-diisocyanat, Diphenyl-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethylphenyl, 3-Methylidiphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat. Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen. Bevorzugt sind Hexamethylene-diisocyanat und Isophorondiisocyanat, sowie 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethane-diisocyanat.

50 Als übliche höher funktionelle Polyisocyanate eignen sich beispielsweise Trisiisocyanate wie 2,4,6-Triisocyanatotoluol oder 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether oder die Gemische aus Di-, Tri- und höheren Polyisocyanaten, die durch Phosgenierung von entsprechenden Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden und Methylenbrücken aufweisende Polyphenylpolyisocyanate darstellen.

Von besonderem Interesse sind übliche aliphatische höherfunktionelle Polyisocyanate der folgenden Gruppen:

60 (a) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von Hexamethylene-diisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um einfache Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanurerring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5.

65 (b) Uretidiongruppen enthaltende Diisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise von Hexamethylene-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat ab-

geleitet. Bei Uretidiondiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.

(c) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatoethyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 18 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf. 5

(d) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylenendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3. 10

(e) Oxadiazintriogruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylenediisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriogruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar. 15

(f) Carbodiimid- oder Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Die Isocyanatgruppen der obigen Polyisocyanate a)–f) können auch teilweise mit Monoalkoholen umgesetzt sein.

Aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate sind besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Hexamethylenediisocyanat und Isophorondiisocyanat und insbesondere deren Isocyanurate und Biurete. 20

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen enthalten die Polyisocyanate und die Reaktivkomponente (also Verbindung A und gegebenenfalls weitere mit Isocyanat reaktive Verbindungen) im allgemeinen in solchen Mengen, daß, bezogen auf 1 Mol, insgesamt vorhandener Isocyanatgruppen, 0,8 bis 1,2 Mol mit Isocyanat reaktiver Gruppen, sowohl freier als auch blockierter Gruppen, vorhanden sind. Besonders bevorzugt beträgt das Molverhältnis ca. 1 : 1. 25

Die Polyisocyanate sowohl in den Einkomponenten- als auch Zweikomponentensystemen können jedoch ganz oder teilweise durch andere mit der oder den Reaktivkomponenten reaktionsfähige Verbindungen ersetzt sein. In Betracht kommen z. B. Polyepoxide, Verbindungen mit Säureanhydridgruppen oder N-Methyolgruppen bzw. veretherte N-Methyolgruppen enthaltende Verbindungen, z. B. Harnstoff- oder Melaminharze, welche mit den Gruppen X und Y der Verbindung A) reagieren können. 30

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen können weiterhin noch organische Lösemittel, z. B. Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methoxypropylacetat, N-Methylpyrrolidon enthalten. Mit Lösemittel wird die zur Verarbeitung, d. h. zum Auftragen auf Substrate gewünschte niedrige Viskosität der Beschichtungsmasse eingestellt. Durch die Verbindung A) wird dazu deutlich weniger Lösemittel benötigt, d. h. die gewünschte niedrigere Viskosität wird bei höheren Festgehalten erreicht. 35

Die Beschichtungsmassen können natürlich weitere, in der Beschichtungstechnologie übliche Zusatzstoffe, z. B. Pigmente, Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel etc. enthalten.

Sie können weiterhin Katalysatoren für die Urethanbildung, z. B. Dibutylzinndilaurat, enthalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen können die einzelnen Bestandteile in bekannter Weise miteinander vermischt werden. Die Verbindungen A) und gegebenenfalls weitere Reaktivkomponenten mit blockierten, gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen können lange vor der Verarbeitung mit den Polyisocyanaten gemischt werden (1-K-System). Reaktivkomponenten mit freien, mit Isocyanat reaktiven Gruppen werden den Isocyanat im allgemeinen erst kurz vor der Verarbeitung zugesetzt (2-K-Systeme). Mit Lösemittel kann die gewünschte Viskosität eingestellt werden. Die Beschichtungsmasse kann in üblicher Weise durch Spritzen, Gießen, Walzen, Streichen- Rakeln etc. auf Substrate, aufgebracht werden. Die Beschichtungsmasse eignet sich insbesondere für Substrate wie metallische Untergründe, Holz bzw. Holzwerkstoffe, Kunststoffe etc. 40

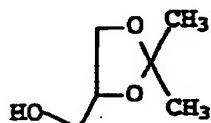
Unter Einfluß von Luftfeuchtigkeit werden die blockierten mit Isocyanat reaktiven Gruppen der Verbindung A) freigesetzt. Danach verläuft die Reaktion der Verbindungen A) mit den Polyisocyanaten bei Raumtemperatur in bekannter Weise. 45

Die erhaltenen Beschichtungen haben sehr gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Härte, Flexibilität und Chemikalienbeständigkeit. 50

### Beispiele

Die hydroxyfunktionellen Ausgangsverbindungen (Strukturformeln (1) bis (5) für die Verbindungen A) sind in Tabelle 1 aufgelistet und werden gemäß den angegebenen Arbeitsvorschriften (AV) hergestellt bzw. von der angegebenen Firma erworben. 55

#### Aceton-verkapptes Glycerin

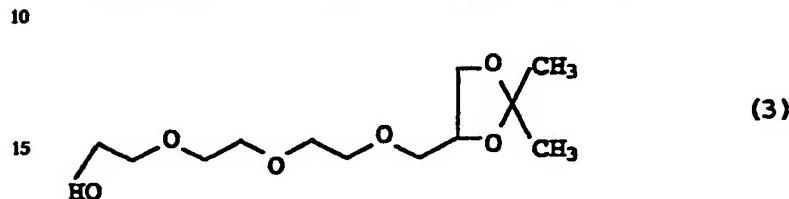


(1)

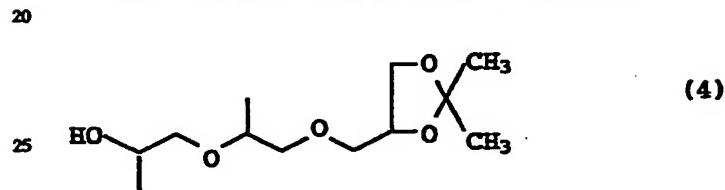
verkappte Trimethylolpropane



mit 3 Mol Ethylenoxid ethoxyliertes verkapptes Glycerin



mit 2 Mol Propylenoxid propoxyliertes verkapptes Glycerin



Oxazolidine

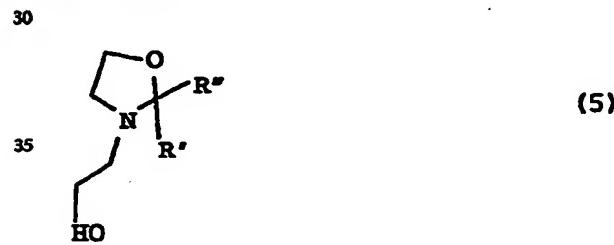


Tabelle 1

## Hydroxyfunktionelle Ausgangsverbindungen

Nr.	R'	R''	Herstellung
(1)	-	-	Fluka AG
(2a)	H	H	Perstorp Polyols
(2b)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	AV1
(2c)	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	AV1
(2d)	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	AV1
(3)	-	-	AV2
(4)	-	-	AV2
(5a)	H	H	US 3,037,006
(5b)	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	DE-OS 22 45 636

AV1

## Herstellung der verkappten Trimethylolpropan-Derivate

250 g Trimethylolpropan werden zusammen mit 750 ml Petrolether (Siedebereich 30–75°C), 750 ml des entsprechenden Ketons und 0,15 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat 24 h am Rückfluß erhitzt. Danach wird

über einen Wasserabscheider das entstandene Reaktionswasser ausgekreist. Die Lösung wird abgekühlt, 0,5 g Natriummethanolat zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

- 2b: Ausb. 78% d. Theor., Siedep. 71 – 72°C (0,5 mbar)  
 2c: Ausb. 84% d. Theor., Siedep. 89°C (0,3 mbar)  
 2d: Ausb. 83% d. Theor., Siedep. 96°C (0,3 mbar)

5

## AV2

10

## Herstellung der alkoxylierten Isopropylidenglycerin-Derivate

In einem 5 l-Reaktor, geeignet zur Herstellung von Polyetherolen, werden 1060 g (8 mol) Isopropylidenglycin (1) vorgelegt, 4 g Kalium-tert.-butylat zugefügt und auf 110°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 24 mol Ethylenoxid bzw. 16 mol Propylenoxid zugegeben. Die Reaktion wird weitergeführt bis zur Druckkonstanz. Anschließend wird für 30 min Vakuum angelegt. Nach der Entmonomerisierung wird mit Stickstoff belüftet, auf 50°C abgekühlt und das Produkt abgelassen. Die Aufarbeitung zur Entfernung des Alkali erfolgt durch Zugabe von 3 Gew.-% eines Mg-Silikats (Ambusol, Kationenaustauscher) und erhitzen für 2 h auf 100°C. Das Silikat wird abfiltriert und das Endprodukt mit 0,15 Gew.-% 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (Kerobit TBK) stabilisiert.

15

- 3: OH-Zahl = 216 mg KOH/g.  
 4: OH-Zahl = 219 mg KOH/g.

20

## Herstellung der Verbindungen A)

25

Die Verbindungen A wurden durch Umsetzung der vorstehenden hydroxyfunktionellen Ausgangsverbindungen mit Diisocyanaten gemäß den Arbeitsvorschriften AV 3, AV 4 und AV 5 hergestellt. Die erhaltenen Verbindungen werden gemäß den Ausgangskomponenten benannt, z. B. IPDI-1 für Verbindung A) aus IPDI und 1 und sind in Tabelle 2 aufgelistet.

30

35

40

45

50

55

60

65